

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 22/08

C07C 17/00 C07C 309/82

H01M 2/16

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01132099.0

[43] 公开日 2002 年 5 月 22 日

[11] 公开号 CN 1349962A

[22] 申请日 2001.11.2 [21] 申请号 01132099.0

[71] 申请人 中国科学院上海有机化学研究所

地址 200032 上海市枫林路 354 号

[72] 发明人 吕 龙 胡里清 张卫星

王 毅 李 伟 何 妍

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

代理人 邬震中

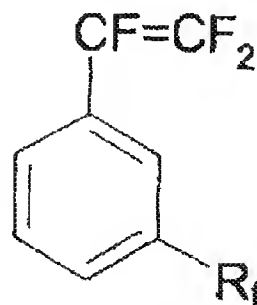
Lu et al.

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 三氟苯乙烯类含氟单体、合成方法及其用途

[57] 摘要

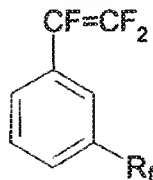
本发明是一种新型三氟苯乙烯类含氟单体、合成方法和用途。该方法是从易得的带有含氟基团的化合物出发,经硝化、重氮化、碘化、再与三氟溴乙烯偶联。该单体可以和苯乙烯、三氟苯乙烯或三氟苯乙烯类含氟衍生物等共聚并磺化制得质子交换树脂,此树脂可用于制备质子交换膜燃料电池用质子交换膜。所述的三氟苯乙烯类含氟单体结构式如上所示:其中 $R_1 = C_nF_{2n+1}$ 或 $(CF_2CF_2)_nOCF_2CF_2SO_2F$, $m = 2, 3, 4, 5$ 或 6 , $n = 1, 2, 3$ 或 4 。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、一种三氟苯乙烯类含氟单体，其结构式如下：



其中 $R_f = C_mF_{2m+1}$ 或 $(CF_2CF_2)_nOCF_2CF_2SO_2F$, $m=2, 3, 4, 5$ 或 6 , $n=1, 2, 3$ 或 4 。

2、如权利要求 1 所述的三氟苯乙烯类含氟单体的合成方法，其特征是通过下述反应制备：

1) 在有机溶剂中和铜粉作用下，碘苯和 IR_f 发生反应制得氟烷基苯。碘苯、 IR_f 和铜粉摩尔比为 $1: 0.8 \sim 1.5: 1.5 \sim 4.0$ ，反应温度为 $60 \sim 120^\circ C$ ，反应时间为 $15 \sim 40$ 小时；

2) 氟烷基苯在发烟硝酸和浓硫酸的混酸作用下发生硝化反应制得相应的间硝基氟烷基苯，氟烷基苯、 HNO_3 和 HSO_4 的摩尔比为 $1.0: 1.5 \sim 2.0: 1.5 \sim 2.0$ ；反应温度为 $30 \sim 60^\circ C$ ，反应时间为 $15 \sim 40$ 小时；

3) 间硝基氟烷基苯在 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 和浓 HCl 的作用下重氮化，得到相应的间氨基氟烷基苯，间硝基氟烷基苯、 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 和浓 HCl 的摩尔比为 $1.0: 4.0 \sim 6.0: 8.0 \sim 12.0$ ；反应温度为 $30 \sim 80^\circ C$ ，反应时间为 $0.5 \sim 2.0$ 小时；

4) 间氨基氟烷基苯先和 $NaNO_2$ 饱和及浓 HCl 发生重氮化反应，生成氯化重氮间氟烷基苯，间氨基氟烷基苯、 $NaNO_2$ 和 HCl 的摩尔比是 $1.0: 1.0 \sim 1.3: 1.0 \sim 1.3$ ，反应温度为 $-5 \sim 5^\circ C$ ，反应时间为 $1.0 \sim 5.0$ 小时；

5) 氯化重氮间氟烷基苯和 KI 发生碘化反应，生成间-I- PhR_f ，氯化重氮间氟烷基苯和 KI 的摩尔比为 $1.0: 1.0 \sim 1.3$ ，反应温度为 $45 \sim 75^\circ C$ ，反应时间为 $0.5 \sim 2.0$ 小时；

6) 间碘代氟烷基苯在主催化剂和助催化剂下的作用下与 $CF_2=CFZnBr$ 发生偶联反应，间碘代氟烷基苯、 $CF_2=CFZnBr$ 、主催化剂和助催化剂的摩尔比为 $1.0: 1.0 \sim 1.3: 0.004 \sim 0.006: 0.012 \sim 0.05$ ；反应温度为 $40 \sim 70^\circ C$ ；反应时间为 $5 \sim 20$ 小时，所述的催化剂和助催化剂是 $Pd(dba)_3/Ph_3P$ 、 $Pd(OAc)_2/Ph_3P$ 、 $PdCl_2/Ph_3P$ 、 $Pd(dba)_3/POPh_3$ 、 $Pd(OAc)_2/POPh_3$ 和 $PdCl_2/POPh_3$ ，其中 dba = 二亚苈基

丙酮基、OAc=醋酸基；

上述 $R_f = C_mF_{2m+1}$ 或 $(CF_2CF_2)_nOCF_2CF_2SO_2F$, $m=1, 2, 3, 4, 5$ 或 6 , $n=1, 2, 3$ 或 4 。

3、如权利要求 2 所述的三氟苯乙烯类含氟单体的合成方法，其特征是其中

1) 反应中所述的有机溶剂是 N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺和 N-甲基吡咯烷酮。

4、一种如权利要求 1 所述的三氟苯乙烯类含氟单体用途，其特征是用于制备质子交换膜燃料电池用的质子交换膜的质子交换树脂。

说明书

三氟苯乙烯类含氟单体、合成方法及其用途

技术领域

本发明涉及一种新型三氟苯乙烯类含氟单体，以及该单体的合成方法和用途。

背景技术

近几十年来，燃煤火力发电排放的烟气和燃油汽车尾气给大气造成的污染已成为世界性环境问题，研究能源优化利用和洁净能源开发是 21 世纪能源与环境可持续发展战略的重要组成部分，也是 21 世纪世界经济发展的基础。

氢能具有清洁和取之不尽的优点而被称为 21 世纪的主流能源。质子交换膜燃料电池是利用氢能发电的极佳装置。其有操作温度低、启动快、结构简单、性能好、寿命长及无腐蚀性等一系列优点因而在小型移动电源，特别是在电动车上有着巨大的潜在应用前景，是燃料电池研究的热点。国外预计质子交换膜燃料电池电动车将于 2008 年商业化。

质子交换膜是质子交换膜燃料电池的核心之一。目前世界上主要采用的是美国杜邦公司在 1966 年研制成功的并已商业化的 Nafion[®]系列全氟质子交换膜 (U.S. Patent: 3,282,875 [1966])。此外还使用的全氟质子交换膜有日本旭硝子公司研制的 Flemion[®]膜和日本旭化成公司研制的 Aciplex[®]膜。以上三种全氟质子交换膜都是由含有不同长功能侧链的全氟质子交换树脂制成的。此类全氟质子交换树脂其单体合成复杂，成本很高。Dow 化学公司在 80 年代初研制成含较短功能侧链的 Dow[®]全氟质子交换膜 (U.S. Patent: 4,358,412 [1982])。虽然其性能比 Nafion[®]、Flemion[®]和 Aciplex[®]膜好，但是其树脂单体合成更复杂，成本更高，而且寿命不及长侧链膜，这限制其应用前景。

全氟质子交换树脂均因其单体合成复杂，尽管其性能相当不错，但成本太高而限制其在燃料电池上的应用，如 Nafion 115 的价格达到 800US\$/cm²，其约占质子交换膜燃料电池成本的三分之一。因此目前在世界上有许多公司和研究单位在开发新型单体及其合成方法，以及由此类单体聚合的树脂制备的质子交换膜在燃料电池中的应用。加拿大 Ballard 公司研制成部分含氟质子交换树脂并

由此制成质子交换膜，树脂主要成分是三氟苯乙烯和其衍生物的共聚物（U.S.P.5,422,411 [1995]; 5,498,639 [1996]; 5,602,185 [1997]; 5,684,192 [1997]; 5,773,480 [1998]）。由此类树脂制成的质子交换膜其优点是具有较高的磺化度和水含量，组装成燃料电池测试表明其性能较好，但是其较差的机械强度和膜在脱水时发脆都限制其长时间使用，最重要的是其树脂单体的合成成本仍是很高的。

研究合适的单体和合成方法是降低质子交换膜燃料电池成本的一条有效途径。

发明目的

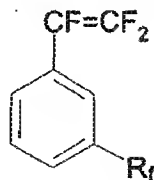
本发明的目的是提供一种新型三氟苯乙烯类含氟单体。

本发明的另一个目的是提供一种从简单易得的含氟原料 IR_f 和碘苯出发合成三氟苯乙烯类含氟单体的简单、易行的合成方法。其中 $R_f = C_mF_{2m+1}$ 或 $(CF_2CF_2)_nOCF_2CF_2SO_2F$, $m=2, 3, 4, 5$ 或 6 , $n=1, 2, 3$ 或 4 。

本发明的目的还提供一种上述三氟苯乙烯类含氟单体的用途，其可以和苯乙烯、三氟苯乙烯或三氟苯乙烯类含氟衍生物共聚并磺化制得质子交换树脂，此树脂可用于制备成本低但性能优良的质子交换膜燃料电池用质子交换膜。

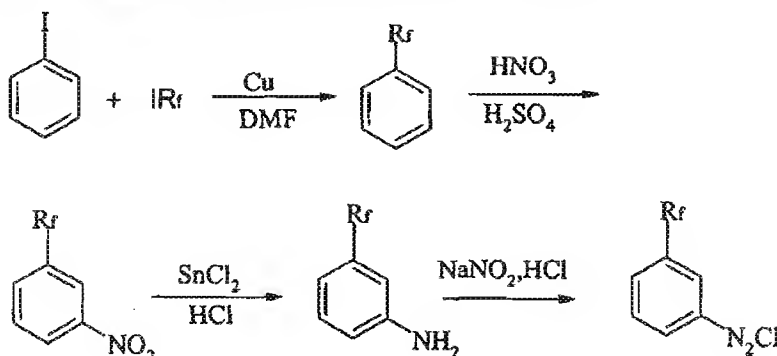
发明内容

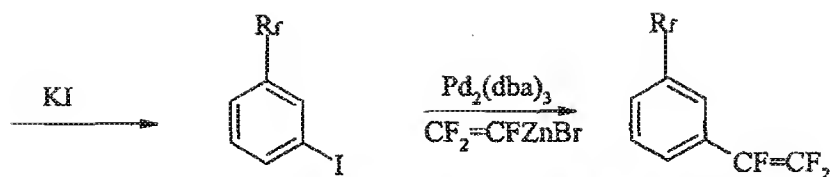
本发明是一种新型三氟苯乙烯类含氟单体，其结构式如下所示：



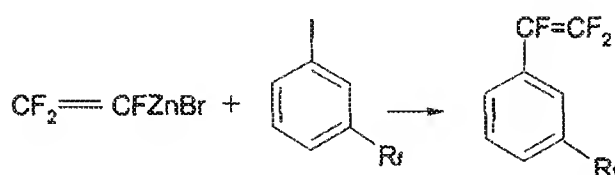
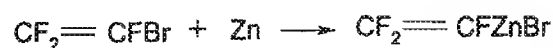
其中 $R_f = C_mF_{2m+1}$ 或 $(CF_2CF_2)_nOCF_2CF_2SO_2F$, $m=2, 3, 4, 5$ 或 6 , $n=1, 2, 3$ 或 4 。

本发明的三氟苯乙烯单体的合成反应式可举例如下：

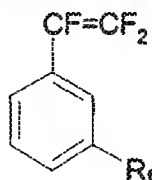




偶联反应是首先将三氟溴乙烯转化成三氟溴乙烯基锌试剂，然后在主催化剂和助催化剂的催化下与间-I-PhR_f反应得到相应的氟烷基取代的三氟苯乙烯单体。其过程如下：



本发明合成含不同取代基的新型三氟苯乙烯类含氟单体，其结构式如下：



不同的取代基 R_f列于表 1。

表 1

编号	R _f
1-1	间-C ₂ F ₅
1-2	间-C ₃ F ₇
1-3	间-C ₄ F ₉
1-4	间-C ₄ F ₁₁
1-5	间-C ₆ F ₁₃
1-6	间-CF ₂ CF ₂ OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F
1-7	间-(CF ₂ CF ₂) ₂ OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F
1-8	间-(CF ₂ CF ₂) ₃ OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F
1-9	间-(CF ₂ CF ₂) ₄ OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F

本发明还提供一种简便有效地合成以上含氟单体的方法。从简单易得的含氟原料 IR_f和碘苯出发，在有机溶剂中和铜粉的作用下，反应得到相应的氟烷基

苯。碘苯、 IR_r 和铜粉的摩尔比为 1.0: 0.8~1.5: 1.5~4.0; 反应温度为 60~120℃;; 反应时间为 15~40 小时; 反应中所用的有机溶剂可以为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、N, N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 和 N-甲基吡咯烷酮 (DMP) 等。

上述氟烷基苯经发烟硝酸和浓硫酸的混酸硝化, 得到相应的间硝基氟烷基苯。氟烷基苯、 HNO_3 和 HSO_4 的摩尔比为 1.0: 1.5 ~2.0: 1.5~2.0。硝化反应温度为 30~60℃; 反应时间为 15~40 小时。

间硝基氟烷基苯在 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和浓 HCl 的作用下重氮化, 得到相应的间氨基氟烷基苯。间硝基氟烷基苯、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和浓 HCl 的摩尔比为 1.0: 4.0~6.0: 8.0~12.0; 反应温度为 30~80℃; 反应时间为 0.5~2.0 小时。

间氨基氟烷基苯先饱和 NaNO_2 及浓 HCl 发生重氮化反应, 生成氯化重氮间氟烷基苯, 间氨基氟烷基苯、 NaNO_2 和 HCl 的摩尔比是 1.0: 1.0~1.3: 1.0~1.3, 反应温度为-5~5℃, 反应时间为 1.0~5.0 小时;

氯化重氮间氟烷基苯和 KI 发生碘化反应, 生成间-I- PhR_r , 氯化重氮间氟烷基苯和 KI 的摩尔比为 1.0: 1.0~1.3, 反应温度为 45~75℃, 反应时间为 0.5~2.0 小时;

间碘代氟烷基苯在主催化剂和助催化剂下的作用下与 $\text{CF}_2=\text{CFZnBr}$ 发生偶联反应。间碘代氟烷基苯、 $\text{CF}_2=\text{CFZnBr}$ /主催化剂和助催化剂的摩尔比为 1.0: 1.0~1.3: 0.004~0.006; 0.012~0.05; 反应温度为 40~70℃; 反应时间为 5~20 小时。其中主催化剂和助催化剂可以是 $\text{Pd}(\text{dba})_3/\text{Ph}_3\text{P}$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Ph}_3\text{P}$ 、 $\text{PdCl}_2/\text{Ph}_3\text{P}$ 、 $\text{Pd}(\text{dba})_3/\text{POPh}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{POPh}_3$ 和 $\text{PdCl}_2/\text{POPh}_3$ 等, 其中 dba=二亚苺基丙酮基、OAc=醋酸基。主催化剂与助催化剂的摩尔比为 1: 3~10。

本发明的新型三氟苯乙烯类含氟单体可与其他苯乙烯类含氟衍生物共聚并磺化制备得质子交换树脂。由此树脂制备的质子交换膜燃料电池用质子交换膜在燃料电池中性能表现良好, 且成本低廉。

附图说明

附图 1 是由单一膜组装的单电池的极化曲线, 附图 2 是由复合膜组装的单电池的极化曲线。极化曲线可以说明此类树脂的电化学性能。极化曲线的纵坐标为单电池的电压, 单位为伏特 (V); 横坐标为单电池的电流密度, 单位为安培每平方厘米 (A/cm^2)。单电池的测试条件为: 电池温度= 75℃; 氢气入口压

力 = 0.10MPa, 空气入口压力=0.12 MPa。

具体实施方法

下述实施例将对本发明作进一步的详细描述, 但本发明不限于这些具体实例。实施例 1-14 分别描述了 $R_1 = C_6F_{13}$, C_2F_5 , $(CF_2CF_2)_3OCF_2CF_2SO_2F$ 或 $CF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$ 单体的制备过程; 实例 15-16 描述了三氟苯乙烯 (TFS), 间- CF_3 -TFS 和间- $(CF_2CF_2)_3OCF_2CF_2SO_2F$ -PyCF=CF₂ 的三元聚合和树脂的磺化; 实例 17-18 描述了燃料电池用单一膜和复合膜的制备过程; 实例 19 描述了燃料电池用单一膜和复合膜的三合一电极制备及测试。

实施例 1 PhC_6F_{13} 的合成

在 1L 的三颈瓶中, 通氮气 1 小时。机械搅拌下加入 1.1kgDMF, 269g 铜粉, 468g IC_6F_{13} , 214g C_6H_5I , 120℃加热回流搅拌 24 小时。过滤反应液, 乙醚萃取残留固体, 合并滤液。50℃下用水泵减压抽去 DMF 及其他杂液。100℃左右收集产品, 产量 277g, 产率 65%, 纯度 97.5%。

实施例 2 间- NO_2 - PhC_6F_{13} 的合成

在 1L 的三颈瓶中加入 66.2g PhC_6F_{13} , 冰水浴, 机械搅拌下加入 10~15ml 的发烟硝酸和 25~30ml 的浓硫酸的混酸。控制反应温度在 45~55℃。第二天反应结束后, 将反应液倒入冰水中, 乙醚萃取有机层, 用 $NaHCO_3$ 溶液洗至中性, 再用无水 $MgSO_4$ 干燥, 最后减压蒸出产品, 产量 64.5g, 产率 87%。

实施例 3 间- NH_2 - PhC_6F_{13} 的合成

在 250ml 的三颈瓶中加入 25~30g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 和 20~30ml 浓 HCl, 在 15 分钟内加入 12.5g 间- NO_2 - PhC_6F_{13} , 70℃下反应 1 小时, 然后冷却过夜。过滤反应液, 滤液用 NaOH 或 KOH 溶液中和, 乙醚萃取, 减压蒸出产品, 产量 9.7g, 产率 84%。

实施例 4 间-I- PhC_6F_{13} 的合成

在 500ml 的三颈瓶中加入 9.7 克间- NH_2 - PhC_6F_{13} 和 7ml 浓 HCl 成盐, 冰浴

冷却机械搅拌下滴入 2g NaNO_2 饱和溶液, 半小时后加入 4.6g KI 饱和溶液, 剧烈搅拌 1 小时。加入乙醚分出有机层, 用 NaHCO_3 溶液中和, 干燥后减压蒸馏出产品, 产量 8.0, 产率 93%。

实施例 5 间- C_6F_{13} - $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 的合成

在 250ml 的反应瓶中通氮气 30 分钟, 然后加入 56 ml DMF, 继续通氮气 30 分钟, 在搅拌下加入 17.5g $\text{CF}_2=\text{CFZnBr}$ 、0.23g Ph_3P 和 0.15g $\text{Pd}(\text{dba})_3$, 搅拌加热到 55°C , 加入 5.3g 间-I- $\text{PhC}_6\text{F}_{13}$, 搅拌过夜。减压蒸出单体和部分 DMF, 加入等量的冰水到蒸出液, 摇匀, 分层。下层油状物即为 TFS 单体。重新减压蒸出间- C_6F_{13} - $\text{PhCF}=\text{CF}$ 单体, 产量 2.9g, 产率 60%。

实施例 6 间- C_6F_{13} - $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 的合成

过程及反应条件均如实施例 5。以 $\text{PdCl}_2/\text{POPh}_3$ 代替 $\text{Pd}(\text{dba})_3/\text{Ph}_3\text{P}$ 制得间- C_6F_{13} - $\text{PhCF}=\text{CF}_2$, 产率 45%。

实施例 7 间- C_2F_5 - $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 的合成

过程及反应条件均分别如实施例 1~5。实施例 1 中以 IC_2F_5 代替 IC_6F_{13} 制得 PhC_2F_5 , 产率为 60%; 实施例 2 中以 PhC_2F_5 代替 $\text{PhC}_6\text{F}_{13}$ 制得间- NO_2 - PhC_2F_5 , 产率为 86%; 如实施例 3 中以间- NO_2 - PhC_2F_5 代替间- NO_2 - $\text{PhC}_6\text{F}_{13}$ 制得间- NH_2 - PhC_2F_5 , 产率为 79%; 实施例 4 中以间- NH_2 - PhC_2F_5 代替间- NH_2 - $\text{PhC}_6\text{F}_{13}$ 制得间-I- PhC_2F_5 , 产率为 90%; 实施例 5 中以间-I- PhC_2F_5 代替间-I- $\text{PhC}_6\text{F}_{13}$, 最后制得间- C_2F_5 - $\text{PhCF}=\text{CF}_2$, 产率 65%。

实施例 8 $\text{Ph}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 的合成

在 1L 的三颈瓶中, 通氮气 1 小时。机械搅拌下加入 1.5kg DMF, 384g 铜粉, 939g $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, 306g $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$, 120°C 加热回流搅拌 24 小时。过滤反应液, 乙醚萃取残留固体, 合并滤液。 50°C 下用水泵减压抽去 DMF 及其他杂液。 100°C 左右收集产品, 产量 626g, 产率 72%, 纯度 98%。

实施例 9 间-NO₂-Ph(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F 的合成

在 1L 的三颈瓶中加入 137.6g Ph(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F, 冰水浴, 机械搅拌下加入 19ml 的发烟硝酸和 40ml 的浓硫酸的混酸。控制反应温度在 45°C。第二天反应结束后, 将反应液倒入冰水中, 乙醚萃取有机层, 用 NaHCO₃ 溶液洗至中性, 再用无水 MgSO₄ 干燥, 最后减压蒸出产品, 产量 134g, 产率 90%。

实施例 10 间-NH₂-Ph(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F 的合成

在 250ml 的三颈瓶中加入 41g SnCl₂·2H₂O 和 37ml 浓 HCl, 在 15 分钟内加入 25g 间-NO₂-Ph(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F, 70°C 下反应 1 小时, 然后冷却过夜。过滤反应液, 滤液用 NaOH 溶液中和, 乙醚萃取, 减压蒸出产品, 产量 19.8g, 产率 84%。

实施例 11 间-I-Ph(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F 的合成

在 500ml 的三颈瓶中加入 19.8 克间-NH₂-Ph(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F 和 10ml 浓 HCl 成盐, 冰浴冷却机械搅拌下滴入 3g NaNO₂ 饱和溶液, 半小时后加入 6.6g KI 饱和溶液, 剧烈搅拌 1 小时。加入乙醚分出有机层, 用 NaHCO₃ 溶液中和, 干燥后减压蒸馏出产品, 产量 13g, 产率 55%。

实施例 12 间-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂ 的合成

在 250ml 的反应瓶中通氮气 30 分钟, 然后加入 80 ml DMF, 继续通氮气 30 分钟, 在搅拌下加入 25g CF₂=CFZnBr、0.32g Ph₃P 和 0.22g Pd₂(dba)₃, 搅拌加热到 55°C, 加入 10g 间-I-Ph(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F, 搅拌过夜。减压蒸出单体和部分 DMF, 加入等量的冰水到蒸出液, 摇匀, 分层。下层油状物即为 TFS 单体。重新减压蒸出间-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF 单体, 产量 4.2g, 产率 45%。

实施例 13 间-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂ 的合成

过程及反应条件均如实施例 12。以 PdCl₂/POPh₃ 代替 Pd(dba)₃/Ph₃P 制得间-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂, 产率 30%。

实施例 14 间- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ - $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 的合成

过程及反应条件均分别如实施例 8~12。实施例 8 中以 $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 代替 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 制得 $\text{PhCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ，产率为 69%；实施例 9 中以 $\text{PhCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 代替 $\text{Ph}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 制得间- NO_2 - $\text{PhCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ，产率为 91%；实施例 10 中以间- NO_2 - $\text{PhCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 代替间- NO_2 - $\text{Ph}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 制得间- NH_2 - $\text{PhCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ，产率为 88%；实施例 11 中以间- NH_2 - $\text{PhCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 代替间- NH_2 - $\text{Ph}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 制得间-I- $\text{PhCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ，产率为 60%；实施例 12 中以间-I- $\text{PhCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 代替间-I- $\text{Ph}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ，最后制得间- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ - $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ ，产率 40%。

实施例 15 三元单体的聚合反应

3L 三口烧瓶通氮气 30 分钟，然后加入 1050ml 水和 19g $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2\text{Cl}$ 乳化剂，继续通氮气 1 小时；加热至 50°C ，恒温电磁搅拌；按比例称取 119g TFS（三氟苯乙烯），43g m- CF_3 -TFS 和少量的 m- $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ - $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ （三元体系的比例可以调节）加入烧瓶中，最后加入 1.45g 引发剂过硫酸钾，反应 72 小时；将聚合后的产物倒入氢氧化钠溶液中，机械搅拌，进行破乳，大约需 10~15 分钟；布氏漏斗过滤溶液，先用蒸馏水将产物洗至中性，然后用甲醇清洗残留的水和低分子量物质，抽干；真空烘箱 60°C 烘 24 小时，得最终产物。聚合产率在 90% 以上。特性粘度为 1.226。

实施例 16 聚合物的磺化

首先将 75g 实施例 15 制得的聚合物溶于 660 ml 二氯甲烷中，加入到磺化反应器中搅拌溶解；在剧烈搅拌下加入 49g 磷酸三乙酯，43.7 ml 三氧化硫和 110 ml 二氯甲烷的混合溶液；约 5 分钟加完，然后加热回流 1 小时；过滤，用 500ml 氯仿洗涤，最后用去离子冰水冲洗至中性；磺化产物干燥保存，磺化产率大于

90%。树脂磺化度为 $2.4\text{mmolHSO}_4^+/\text{g}(\text{树脂})$ ，含水率为 70%。

实施例 17 流延法制备单一膜

将实施例 16 制得的磺化度为 $2.2\sim 2.4\text{mmolHSO}_4^+/\text{g}(\text{树脂})$ 的新型质子交换树脂配成 20% 的 DMF 溶液，将此溶液在流延成膜台上流延，温度控制在 50°C 。等溶剂挥发完后，喷水，起膜。膜厚度约 $30\sim 50$ 微米。

实施例 18 减压填充法制备复合膜

在一密封容器内盛浓度为 5% 的新型质子交换树脂甲醇溶液，树脂由实施例 16 制得，磺化度为 $2.2\sim 2.4\text{mmolHSO}_4^+/\text{g}(\text{树脂})$ 。将厚度为 $20\sim 30$ 微米的多孔聚四氟乙烯薄膜放到溶液中。真空泵将密封容器内压力维持在绝压 50mmHg ，膜很快就变得透明。恢复到常压，浸泡 1 小时，然后取出，凉干。膜厚度约 $30\sim 50$ 微米。

实施例 19 电极制备和性能测试

1. 质子交换膜（单一膜和复合膜）预处理

将膜放在 10% 的 HCl 溶液中浸泡 4 小时以上，再在去离子水中浸泡 2 小时，然后在 60°C 10% 的 HNO_3 溶液中浸泡半小时，最后用去离子水洗涤至中性。

2. 三合一电极压制

将预处理后的质子交换膜夹在两张涂有催化剂的碳纸（上海神力科技有限公司提供，面积为 44.9cm^2 ）中间，在 110°C 和 $1.4\times 10^3\text{N}/\text{cm}^2$ 下压制 2 分钟制得三合一电极。将其加上边框并组装成单电池进行测试。

3. 电池测试

单电池的测试条件为：电池温度= 75°C ；氢气入口压力= 0.10MPa ，空气入口压力= 0.12MPa 。

由本发明研制的新型三氟苯乙烯类含氟单体可与其他苯乙烯类含氟衍生物共聚并磺化制备得质子交换树脂。由此树脂制备的质子燃料电池用质子交换膜在燃料电池中性能表现良好，且成本低廉。

01.11.09

说明书附图

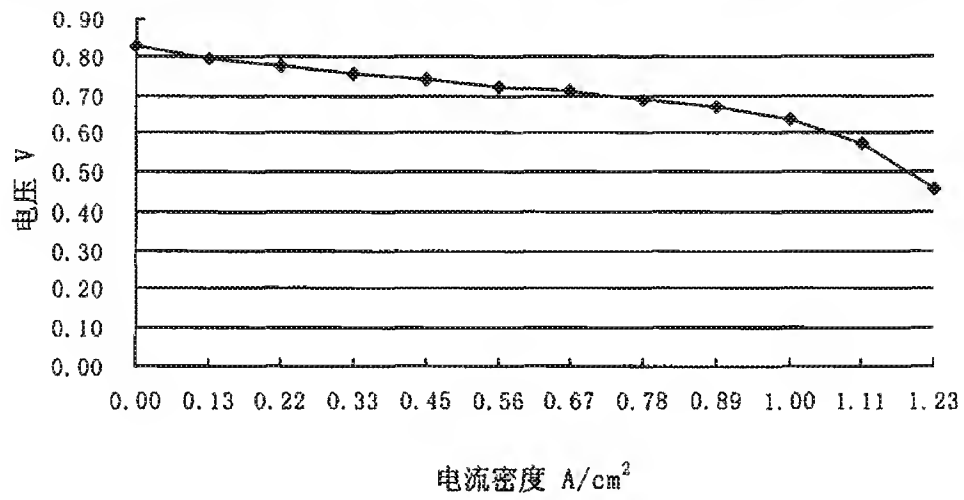


图 1

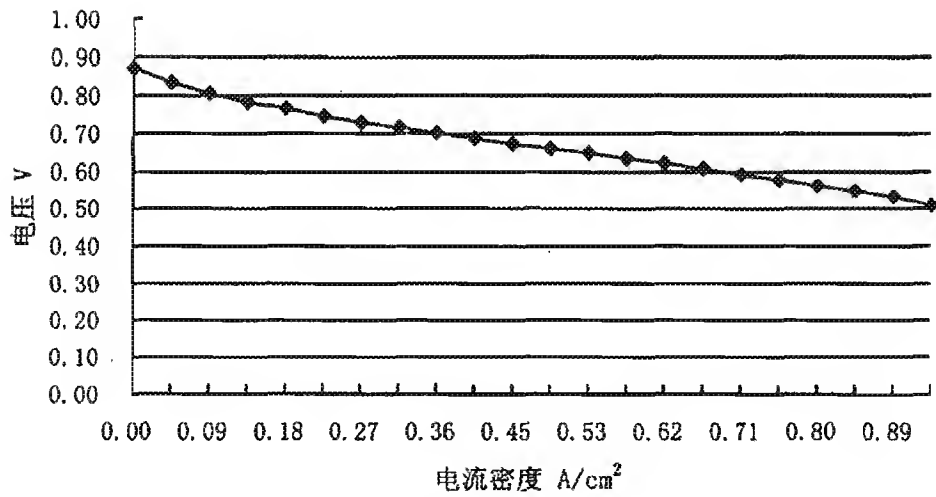


图 2